



特許庁長官 斎藤英雄 殿

- 方 登

用 細 書

1. 発明の名称
ろ孔質体の製造方法
2. 技術的課題の範囲
昇化ヒニリテンエ40モル%以上含ヒ昇化ヒニリテンーテトラフルオロエチレン共電合体を主成分とする樹脂に、該樹脂を溶解する溶剤(オ1成分)、該樹脂を溶解し、非溶剤(オ2成分)、および該樹脂を溶解して樹脂化しうる溶剤(オ3成分)を主成分とし、各成分の溶剤除去工程進展に於ける蒸気圧の順序が、オ1成分>オ2成分>オ3成分である電合体混合液を均一に溶液となし、該溶液を乾燥し、その後、電合体を除去するに法と均致とする微細孔を有するろ孔質体の製造方法。
3. 発明の詳細の説明
本発明は昇化ヒニリテン共電合体を溶液から得られる、特に機械的強度の改善され、均一な微細孔を有する、透過性の優れたろ孔質体の製造方法に関するものである。

⑬ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 52-11261

④③公開日 昭52.(1977) 1.28

②特願昭 50-88038

②出願日 昭50 (1975) 7.17

審查請求 有 (全9頁)

室内整理番号

7311 47

⑤②日本分類

2515431

⑤ Int. Cl².

C08J 9/28

系発明として、重合化ヒニリテン共重合体とは、
 4.0モル%以上の重合化ヒニリテンを含む重合化ヒ
 ニリテン—テトラフルオロエチレン共重合体に
 添加したものとする。
 系発明は、一般に耐摩耗性、耐溶剤性、極め
 てすぐれであり、テトラフルオロエチレン重合
 体、クロロトリフルオロエチレン重合体、テト
 ラフルオロエチレン—ヘキサフルオロプロピレ
 ン共重合体等と異なり、トルカミと称し、各種の
 薬品、有機溶剤に対し、優秀な抵抗性を示す。
 一方、重合化ヒニリテン重合体や重合化ヒニル重
 合体は、強度が低下し、有機溶剤に溶解し、脆化し
 てしまう。これを克服する他の一般の樹脂より、
 数倍すぐれた耐摩耗性を示す。すなわち、
 これらの系発明は、耐熱性も良好である。
 一般的には、重合体は、重合剤を添加する。重合剤は
 重合反応の促進剤として、重合反応を促進する。重合
 剤は、重合反応の促進剤として、重合反応を促進する。

本發明は、上記諸々の欠点を克服すべく、鋭意検討を重ねた結果、丹化ニリテ、共重合体を用い、緩衝剤の添加、非溶剤に浸す以下に説明す。

本発明では二つ混合溶剤に於ける第1成分の溶剤とは、例えばビニリデン化合物を主成分とし、好ましくは8%以上の濃度で溶解し得る能力をもつものを意味する。例之は、イセトン、メチルエチルケント、ジエチルケント等のケント類、テトラヒドロフラン等、 α -エチル類等である。一方、第2成分の非溶剤とは、第1成分より極大に小さくあり第1成分より必ず第1成分より均一な溶液を形成し得る液体で、かつ油脂で溶解しないものを意味する。

本發明では、この第4ポリデレン共重合体と採用した結果樹脂溶液からの孔質体を得る際の溶剤といる。種々の組合せで選択することもでき、製造可能な孔質体の種類が多少異なることは明白である。

— 376 —

特開昭52-11261(3)

代表的な非化ビニリデン重合体溶液の配合組成は、該樹脂30〜30部、アセトン（第1成分）30〜98%、イソアロピルアルコール（第2成分）1〜60%、メチルエチルケント（第3成分）1〜40%よりなる混合溶剤に97%に溶解させたもの、あるいは第3成分としてM.N-ジメチルホルムアミド1〜20%を用いたものである。

本発明者が用いた混合溶剤中の第3成分含有率の初めは非常に大きいものである。非化ビニリデン重合体を上記混合溶剤に溶解させて、溶解した後、溶剤を揮発除去する際、まず、第1成分の溶剤を蒸発し、次に、残存溶剤中に占める第2成分の非溶剤の割合が大きくなり樹脂粒子が析出してくる。乾燥を続けると第1成分と共に第2成分も蒸発し、最後に第3成分の溶剤が残ることになる。この残存する第3成分の溶剤が析出樹脂粒子と一部再溶解し、相互に強く結合させる働きをし、この作用により製品の機械的強度が向上するものがあり、また、混合溶剤を用いることにより、その配合組

成と乾燥速度の変化による多孔質体の孔径制御が容易になるという利点がある。この第3成分添加の効果は本発明の最も特徴とするところである。

樹脂溶液中に溶剤と非溶剤が存在する系から樹脂多孔質体を得るには、湿式と乾式の2方法がある。高沸点の溶剤を用いた場合に溶液から多孔質体を得るには単に溶剤を蒸発させるという乾式方法がとり難く、混合可能な他の非溶剤液に浸漬して凝固させねばならない（湿式）。しかるに、この湿式法処理に至る時間の差によって得られる多孔質体の性能が大きく変化することが知られており、また浸漬時に収縮することも多く、得られる多孔質体の品質、性能を制御するのが非常に困難なものとなる。

比較的低温なケトン類、エーテル類等を溶剤として用いることにより、湿式方法のみならず乾式方法によっても製膜し得ることは製膜条件をそれだけ厳しくとることができ、結局多孔質体の孔径範囲を狭げることになり、多種類の製品を製造し得ることになる。

したがって、本発明に於て混合溶剤中の第3成分として比較的低温な溶剤を選択することにより、水、アルコール類等の非溶剤に浸漬処理する湿式

法のみならず、浸漬工程を必要としない乾式法をも採用することができ、多種類の良く制御された孔径をもつ高品質多孔質体が得られることになる。また浸漬工程を必要としない乾式法を採用すると、第3成分添加による孔径制御の容易さ、および機械的強度の向上と相まって連続生産が非常に容易になり、この点も本発明の特徴となっている。

本発明の方法による良く制御された条件のもとでは、 $0.01\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ までの孔径をもつ均質な多孔質体が得られ、その性能はゼロックス系のもつもの範囲を完全に包含しており、このような微細孔径をもつものが容易に製造できるという特徴を示している。

本発明により得られる多孔質体は、均一な孔径を有する調整された多孔度、機械的強度の大きな薄膜性等の特性と利用した広範囲の用途に於て極めて有用である。

このような用途としては、化学薬品の分離材、廃液処理材、人工臓器、特に人工の肺、腎臓、皮膚や水中の溶存酸素を捕集する人工鳃、ガス体の分

雄濃縮、燃料電池や電解槽用の隔膜等とあげることができる。とりわけ通気性と浸水性を兼備せる用途として、人工肺、人工皮膚、人工臓、電池隔膜等をあげることができる。

以下に本発明の実施例を示すが、これらの実施例は本発明の範囲を限定するものではない。

実施例 1.

78.8モル%の弗化ビニリデンと21.2モル%のテトラフルオロエチレンからなる共重合体（融点118℃、35℃におけるジメチルアセトアミド中での固有粘度 $[\eta]=2.20$ ）10部を、アセトン53%、イソプロピルアルコール38%、メチルエチルケトン9%からなる混合溶剤90部に溶解させ、該溶液を平滑な板上にナイフコーターを用いて0.80mm厚に延展した後、25℃の乾燥室内で10分間風乾し、更に5分間放置後、板より剥離した。得られた膜は、厚み8 μ m、気孔率63%、70.0cmHg圧でのイソプロピルアルコールの透過流量5.80ml/min \cdot cm²、バブルポイント（イソプロピルアルコール）1.09kg/cm²、引張強さ25.0kg/cm²を示した。

厚み87 μ m、気孔率51%、流量3.07ml/min \cdot cm²、バブルポイント1.23kg/cm²、引張強さ24.4kg/cm²を示した。

実施例 4.

実施例1で用いた樹脂10部を、アセトン50%、イソプロピルアルコール40%、メチルエチルケトン10%からなる混合溶剤90部に溶解させ、該溶液を実施例1と同様に処理した。得られた膜は、厚み78 μ m、気孔率60%、流量6.41ml/min \cdot cm²、バブルポイント1.01kg/cm²、引張強さ25.9kg/cm²を示した。

実施例 5.

実施例1で用いた樹脂10部を、アセトン43%、イソプロピルアルコール38%、メチルエチルケトン19%からなる混合溶剤90部に溶解させ、該溶液を実施例1と同様に処理した。得られた膜は、厚み55 μ m、気孔率49%、流量0.79ml/min \cdot cm²、バブルポイント1.47kg/cm²、引張強さ47.4kg/cm²を示した。

実施例 6.

比較例 1.

実施例1で用いた樹脂10部を、アセトン62%、イソプロピルアルコール38%からなる混合溶剤90部に溶解させ、該溶液を実施例1と同様に処理した。得られた膜は、厚み85 μ m、気孔率71%、流量12.1ml/min \cdot cm²、バブルポイント0.86kg/cm²、引張強さ16.1kg/cm²を示した。

実施例 2.

実施例1で用いた樹脂10部を、アセトン70%、イソプロピルアルコール24%、メチルエチルケトン6%からなる混合溶剤90部に溶解させ、該溶液を実施例1と同様に処理した。得られた膜は、厚み80 μ m、気孔率54%、流量5.71ml/min \cdot cm²、バブルポイント0.78kg/cm²、引張強さ37.4kg/cm²を示した。

実施例 3.

実施例1で用いた樹脂10部を、アセトン70%、イソプロピルアルコール20%、メチルエチルケトン10%からなる混合溶剤90部に溶解させ、該溶液を実施例1と同様に処理した。得られた膜は、厚

実施例1で用いた樹脂10部を、アセトン62%、イソプロピルアルコール28%、メチルエチルケトン10%からなる混合溶剤90部に溶解させ、該溶液を実施例1と同様に処理した。得られた膜は、厚み80 μ m、気孔率70%、流量30.6ml/min \cdot cm²、バブルポイント0.71kg/cm²、引張強さ21.2kg/cm²を示した。

実施例 7.

87.5モル%の弗化ビニリデンと12.5モル%のテトラフルオロエチレンからなる共重合体（融点129℃、35℃におけるジメチルアセトアミド中での固有粘度 $[\eta]=2.82$ ）10部を、アセトン68%、イソプロピルアルコール23%、N,N-ジメチルホルムアミド9%からなる混合溶剤90部に溶解させ、該溶液を平滑な板上にナイフコーターを用いて0.80mm厚に延展した後、22℃の乾燥室内で40分間風乾し、20℃の水に浸漬した。得られた膜は、厚み69 μ m、気孔率55%、流量23.8ml/min \cdot cm²、バブルポイント0.60kg/cm²、引張強さ24.2kg/cm²を示した。

実施例 8.

95.8モル%の弗化ビニリデンと4.2モル%のテトラフルオロエチレンからなる共重合体(融点145℃, 35℃に於けるジメチルアセトアミド中の固有粘度 $[\eta]=2.61$)8部と、メチルエチルケトン70%, 2-ブタノール24%, ジメチルスルホキシド6%からなる混合溶剤92部を50℃に加熱溶解させ、該溶液を平滑な板上にナイフコーターを用いて0.80mm厚に延展した後、65℃の乾燥室内で20分間風乾し、20℃のエタノール中に浸漬処理した。得られた膜は、厚み65 μ m、気孔率50%、流量3.20 ml/min \cdot cm²、バブルポイント1.21 kg/cm²、引張強さ40.0 kg/cm²を示した。

代理人 弁理士 青木秀実

代理人 弁理士 吉竹昌司

特開昭52-11261(5)

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

居 所

大阪府此花区恩貴島南之町60番地
住友電気工業株式会社大阪製作所内

氏 名

沖 田 晃 二

(2) 特許出願人

(3) 代 理 人

住 所

大阪市此花区恩貴島南之町60番地
住友電気工業株式会社内
(電話大阪 461-1031)

氏 名 (5936) 弁理士 吉 竹 昌 司

手 続 補 正 書(方式)

昭和50年12月14日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 事件の表示

特 許

昭和50年実用新案登録第88038号

2. 発明考案の名称

多孔質体の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住、所 大阪市東区北浜5丁目15番地

名 称 (213) 住友電気工業株式会社

代表者 社長 亀井正

4. 代 理 人

住 所 大阪市此花区島屋1丁目1番3号

住友電気工業株式会社内

(電話大阪 461-1031)

氏 名 (7085) 弁理士 青 木 秀 実

住 所 大阪市此花区島屋1丁目1番3号

住友電気工業株式会社内

(電話大阪 461-1031)

氏 名 (5936) 弁理士 吉 竹 昌 司

5. 補正命令の日付

昭和50年12月2日

6. 補正の対象

明 細 書

7. 補正の内容

別紙の如く全文訂正明細書を提出します。

全文訂正明細書

1. 発明の名称

多孔質体の製造方法

2. 特許請求の範囲

弗化ビニリデンを40モル%以上含む弗化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体を主成分とする樹脂に、該樹脂を溶解する溶剤（第1成分）該樹脂を溶解しない非溶剤（第2成分）および該樹脂を溶解又は膨潤せしめる溶剤（第3成分）を主成分とし、混合時の各成分の溶剤除去工程温度に於ける蒸気圧の順序が、第1成分>第2成分>第3成分である液体を混合して均一な溶液となし該溶液を乾燥した後、液体を除去することと特徴とする微細孔徑を有する多孔質体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は弗化ビニリデン共重合体の溶液から得られる、特に機械的強度の改善された、均一な微細孔徑を有する、透過能のすぐれた多孔質体の製造方法に関するものである。

本発明でいう弗化ビニリデン共重合体とは、40

に性能的には好ましくない。

樹脂溶液から多孔質体を製造する実例としては、ポリウレタン系素材を用いた人工皮革用の製造法セルロース系、ポリ塩化ビニル系、ポリアミド系等の浸透膜あるいは半透膜の製造法が知られている。これらの内、人工皮革に関するものは孔徑の制御がほとんどなされておらず多孔質体としては低級な品質しか有していない。高品質の多孔質体としては現在セルロース系、あるいはポリ塩化ビニル系のものが知られているにすぎず、結晶化度の高い樹脂、特に弗素樹脂では、機械的強度が低く支持体を必要とする。孔徑制御が困難である。透過能が劣る等の欠点があり、高品質のものは見当らない。

本発明者は、上記種々の欠点を克服すべく鋭意検討を重ねた結果、弗化ビニリデン共重合体を用い、該樹脂の溶剤、非溶剤に更に以下に説明する第3成分の溶剤を添加することにより、機械的強度が改善され、かつ孔徑制御が非常に容易になり透過能のすぐれた多種類の多孔質体を製造し得るこ

特開昭52-11261(6)

モル%以上の弗化ビニリデンを含む弗化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体を表わすものとする。

弗素樹脂は一般に耐薬品性、耐溶剤性が極めてすぐれており、テトラフルオロエチレン重合体、クロロトリフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体等は酸、アルカリをはじめ各種の薬品、有機溶剤に対し優秀な抵抗性を示す。

一方、弗化ビニリデン重合体や弗化ビニル重合体は極性の大きな有機溶剤に溶解ないし膨潤しやすいが、それでもその他の一般の樹脂よりは数段すぐれた耐薬品性を持つている。また、これらの弗素樹脂は耐燃性も良好である。

一般的に多孔質体は発泡剤混入あるいは溶剤抜き出しなどの方法によつて製造される。発泡剤には、分解型、揮発、昇華型等があり、またガス吹込や機械的泡立て等の方法も公知であるが、多孔質体としての孔徑は一般に大きく、非常に不揃いなものになり易く、特に独立気泡となつたりするため

とを見出し、本発明をなすに至つた。

ここでいう弗化ビニリデン共重合体とは、40モル%以上の弗化ビニリデンを含む弗化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体である。

弗化ビニリデン共重合体の溶剤は弗化ビニリデン樹脂等と比べてはるかに多くの種類が選べることは驚異に値する。溶解し易い弗素樹脂である弗化ビニリデン樹脂でもその溶剤は極性の大きい特定のアミド類やアミン類、ジメチルスルホキシド等に限られるのに対し、弗化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体ではケント類、エーテル類にまで及ぶ。

本発明では、この弗化ビニリデン共重合体を採用した結果樹脂溶液から多孔質体を得る際の溶剤として、種々の組合せを選択することができ、製造可能な多孔質体の種類が多くとれることを見出した。

弗化ビニリデン共重合体と第1成分、第2成分、第3成分の各液体との混合液から該樹脂粒子を析出させて多孔質体を得る過程に於て、各液体の蒸気

圧、粘性を自由に選択することができるため、該樹脂の析出結晶化速度による孔径のバラツキが非常に小さくなり、多孔質体の孔径を自由に制御でき、特に微細孔径であつて均質な多孔質体が得られることは驚異に値し、本発明の大きな特徴をなしている。

本発明でいう混合溶剤に於ける第1成分の溶剤とは、弗化ビニリデン共重合体を3%以上、好ましくは8%以上の濃度に溶解し得る能力をもつものを意味する。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン等のエーテル類等である。一方、第2成分の非溶剤とは、混合溶液から溶剤を除去する工程時に第1成分より蒸気圧が小であり、第1成分および第3成分と均一な溶液を形成し得る液体で、かつ樹脂を溶解しないものを意味する。

例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、1,2-ブチルアルコール、1-ブチルアルコール、オクチルアルコール等、炭素数1~10のアルコール類、

もの、あるいは第3成分としてN,N-ジメチルホルムアミド1~30%を用いたもの等である。

本発明者が用いた混合溶剤中への第3成分添加の効果は非常に大きなものである。弗化ビニリデン共重合体を上記混合溶剤に溶解させ、延展した後、溶剤を揮発除去する際、先ず、第1成分の溶剤が蒸発して行き、残存溶剤中に占める第2成分の非溶剤の割合が大きくなり樹脂粒子が析出して来る。乾燥を続けると第1成分と共に第2成分も蒸発し、最後に第3成分の溶剤が残ることになる。この残存する第3成分の溶剤が析出樹脂粒子を一部再溶解し、相互に強く結合させる働きをし、この作用により製品の機械的強度が向上するものであり、また混合溶剤を用いることにより、その配合組成と乾燥速度の変化による多孔質体の孔径制御が容易になるという利点がある。この第3成分添加の効果が本発明の最も特徴とするところである。

樹脂溶液中に溶剤と非溶剤が存在する系から樹脂多孔質体を得るには、湿式と乾式の2方法がある。

特開昭52-11261(7)

水等があげられ、第1成分として選択された溶剤より溶剤除去時の蒸気圧の小なるものが選ばれることになる。また第3成分の溶剤とは混合溶液から溶剤を除去する工程時に第1成分および第2成分より更に蒸気圧が小であり、第1成分および第2成分と均一な溶液を形成し得る液体で、かつ樹脂を溶解又は膨潤せしめるものを意味する。例えばメチルエチルケトン、ジエチルケトン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド等があげられ、第2成分として選択された溶剤より更に溶剤除去時の蒸気圧の小なるものが選ばれることになる。ここで各成分として選ばれるものは純液体に限定されるものではなくそれぞれの成分が2種類以上の混合物であつてもよい。代表的な弗化ビニリデン共重合体溶液の配合組成は該樹脂3~30部をアセトン(第1成分)30~98%、イソプロピルアルコール(第2成分)1~80%、メチルエチルケトン(第3成分)1~40%よりなる混合溶剤70~97部に溶解させた

高沸点の溶剤を用いた場合に溶液から多孔質体を得るには単純に溶剤を蒸発させるという乾式方法がとり難く、混合可能な他の非溶剤浴に浸漬して凝固させねばならない(湿式)。しかるに、この湿式浴処理に至る時間の差によつて得られる多孔質体の性能が大きく変化することが知られておりまた浸漬時に収縮することも多く、得られる多孔質体の品質、性能を制御するのが非常に困難なものとなる。

比較的低沸点なケトン類、エーテル類等を溶剤として用いることにより、湿式方法のみならず乾式方法によつても製膜し得ることは製膜条件をそれだけ広くとることができ、結局多孔質体の孔径範囲を拡げることになり、多種類の製品を製造し得ることになる。

したがつて、本発明に於て混合溶剤中の第3成分として比較的low沸点の溶剤を選択することにより水、アルコール類等の非溶剤に浸漬処理する湿式法のみならず、浸漬工程を必要としない乾式法をも採用することができ、多種類の良く制御された

孔径をもつ高品質多孔質体が得られることになる。また浸漬工程を必要としない乾式法を採用すると第8成分添加による孔径制御の容易さ、および機械的強度の向上と相まつて連続生産が非常に容易になり、この点も本発明の特徴となつている。

本発明の方法による良く制御された条件のもとでは、 $0.01\mu m$ から $10\mu m$ までの孔径をもつ均質な多孔質体を得られ、その性能はセルロース系のもののもつ範囲に充分に包含しており、このような微細孔径をもつものが容易に製造できるという特徴を示している。

本発明により得られる多孔質体は、均一な孔径を有する調整された多孔度、機械的強度の大きな薄膜性等の特性を利用した広範囲の用途に於て極めて有用である。

このような用途としては化学薬品のろ過材、腐液処理材、人工臓器、特に人工の肺、腎臓、皮膚や水中の溶存酸素を捕集する人工鰓、ガス体の分離濃縮、燃料電池や電解槽用の隔膜等をあげることができる。とりわけ通気性と浸水性を兼備させる

特開昭52-11261 (B)
用途として、人工肺、人工皮膚、人工鰓、電池隔膜等をあげることができる。

以下に本発明の実施例を示すが、これらの実施例は本発明の範囲を限定するものではない。

実施例 1.

78.8モル%の弗化ビニリデンと21.2モル%のテトラフルオロエチレンからなる共重合体(融点 $118^{\circ}C$ 、 $35^{\circ}C$ に於けるジメチルアセトアミド中の固有粘度 $(\eta) = 2.20 \sim 1.10$ 部を、アセトン58%、イソプロピルアルコール38%、メチルエチルケトン9%からなる混合溶剤90部に溶解させ、該溶液を平滑な板上にナイフコーターを用いて $0.80mm$ 厚に延展した後、 $25^{\circ}C$ の乾燥室内で10分間風乾し、更に5分間放置後、板より剥離した。得られた膜は厚み $81\mu m$ 、気孔率63%、 $70.0cmHg$ 圧でのイソプロピルアルコールの透過流量 $5.80 ml/min \cdot cm^2$ 、バブルポイント(イソプロピルアルコール) $1.09 Kg/cm^2$ 、引張強さ $25.0 Kg/cm^2$ を示した。

比較例 1.

$mm \cdot cm^2$ バブルポイント $1.23 Kg/cm^2$ 、引張強さ $44.4 Kg/cm^2$ を示した。

実施例 4.

実施例1で用いた樹脂10部を、アセトン50%、イソプロピルアルコール40%、メチルエチルケトン10%からなる混合溶剤90部に溶解させ、該溶液を実施例1と同様に処理した。得られた膜は、厚み $78\mu m$ 、気孔率60%、流量 $6.41 ml/min \cdot cm^2$ 、バブルポイント $1.01 Kg/cm^2$ 、引張強さ $25.9 Kg/cm^2$ を示した。

実施例 5.

実施例1で用いた樹脂10部を、アセトン43%、イソプロピルアルコール38%、メチルエチルケトン19%からなる混合溶剤90部に溶解させ、該溶液を実施例1と同様に処理した。得られた膜は、厚み $55\mu m$ 、気孔率49%、流量 $0.79 ml/min \cdot cm^2$ 、バブルポイント $1.47 Kg/cm^2$ 、引張強さ $47.4 Kg/cm^2$ を示した。

実施例 6.

実施例1で用いた樹脂10部を、アセトン62

実施例1で用いた樹脂10部を、アセトン62%、イソプロピルアルコール38%からなる混合溶剤90部に溶解させ、該溶液を実施例1と同様に処理した。得られた膜は、厚み $85\mu m$ 、気孔率71%、流量 $12.1 ml/min \cdot cm^2$ 、バブルポイント $0.86 Kg/cm^2$ 、引張強さ $18.1 Kg/cm^2$ を示した。

実施例 2.

実施例1で用いた樹脂10部を、アセトン70%、イソプロピルアルコール24%、メチルエチルケトン6%からなる混合溶剤90部に溶解させ、該溶液を実施例1と同様に処理した。得られた膜は、厚み $80\mu m$ 、気孔率54%、流量 $5.71 ml/min \cdot cm^2$ 、バブルポイント $0.78 Kg/cm^2$ 、引張強さ $37.4 Kg/cm^2$ を示した。

実施例 3.

実施例1で用いた樹脂10部を、アセトン70%、イソプロピルアルコール20%、メチルエチルケトン10%からなる混合溶剤90部に溶解させ、該溶液を実施例1と同様に処理した。得られた膜は厚み $87\mu m$ 、気孔率51%、流量 $8.07 ml/min \cdot cm^2$

％、イソプロピルアルコール 28％、メチルエチルケトン 10％からなる混合溶剤 90 部に溶解させ、該溶液を実施例 1 と同様に処理した。得られた膜は厚み 80 μm 、気孔率 70％、流量 $4.06 \text{ mL}/\text{sq}\cdot\text{cm}^2$ 、バブルポイント 0.71 Kg/cm^2 、引張強さ 2.12 Kg/cm^2 を示した。

実施例 7.

87.5 モル％の弗化ビニリデンと 12.5 モル％のテトラフルオロエチレンからなる共重合体（融点 129℃、35℃に於けるジメチルアセトアミド中の固有粘度（ η ）=2.82）10 部を、アセトン 88％、イソプロピルアルコール 23％、N.N-ジメチルホルムアミド 9％からなる混合溶剤 90 部に溶解させ、該溶液を平滑な板上にナイフコーターを用いて 0.80 mm 厚に延展した後、22℃の乾燥室内で 40 分間風乾し、20℃の水に浸漬した。得られた膜は厚み 89 μm 、気孔率 55％、流量 2.8 $\text{mL}/\text{sq}\cdot\text{cm}^2$ 、バブルポイント 0.60 Kg/cm^2 、引張強さ 24.8 Kg/cm^2 を示した。

実施例 8.

特開昭52-11261 (9)
95.8 モル％の弗化ビニリデンと 4.2 モル％のテトラフルオロエチレンからなる共重合体（融点 145℃、35℃に於けるジメチルアセトアミド中の固有粘度（ η ）=2.61）8 部と、メチルエチルケトン 70％、2-ブタノール 24％、ジメチルスルホキシド 6％からなる混合溶剤 92 部を 50℃に加熱溶解させ、該溶液を平滑な板上にナイフコーターを用いて 0.80 mm 厚に延展した後、65℃の乾燥室内で 20 分間風乾し、20℃のエタノール中に浸漬処理した。得られた膜は、厚み 85 μm 、気孔率 50％、流量 3.20 $\text{mL}/\text{sq}\cdot\text{cm}^2$ 、バブルポイント 1.21 Kg/cm^2 、引張強さ 40.0 Kg/cm^2 を示した。

代理人 弁理士 青木 秀 実
代理人 弁理士 吉 竹 昌 司

手 続 補 正 書
昭和51年6月21日提出
昭和51年6月 日

特許庁長官 片山石郎 殿

1. 事件の表示
特 許
昭和 50 年 実用新案登録 願 第 88088 号
2. 発明案の名称
多孔質体の製造方法
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住 所 大阪市東区北浜 5 丁目 15 番地
名 称 (213) 住友電気工業株式会社
代表者 社長 亀 井 正 夫
4. 代 理 人
住 所 大阪市此花区島屋 1 丁目 1 番 3 号
住友電気工業株式会社内
(電話大阪 461-1031)
氏 名 (7085) 弁理士 青 木 秀 実
住 所 ~~大阪市此花区島屋 1 丁目 1 番 3 号~~
~~住友電気工業株式会社内~~
~~(電話大阪 461-1031)~~
氏 名 (5036) 弁理士 吉 竹 昌 司
5. 補正命令の日付
昭和 年 月 日
自 発 補 正

6. 補正の対象

明細書中発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

- 1) 全文訂正明細書第 2 頁 14 行目
「燃」を「熱」と訂正
- 2) ・ 第 8 頁 12 行目
「。」を 2 ヶ所共「,」に訂正
- 3) ・ 第 4 頁 11 行目「ケント」を「ケトン」と訂正
- 4) ・ 第 13 頁下から 8 行目
「バルブ」を「バブル」と訂正